Memristividad y comportamiento neuromórfico en GCMO

Martin Sattler, Javier Tau Anzoátegui

Laboratorio 7
Depto. de Física – FCEyN - UBA
Diciembre 2023

Alumnos:

Martín Sattler - LU N°: 42/20 - Email: martin.sattler@hotmail.com
Javier Tau Anzoátegui - LU N°: 314/20 - Email: javitau459@gmail.com

Lugar de trabajo:

Laboratorio de bajas temperaturas, Departamento de Física,
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA - http://www.lbt.df.uba.ar/

Director del trabajo:

Carlos Acha - Email: acha@df.uba.ar - http://users.df.uba.ar/acha/

Codirectora del trabajo:

Cynthia Paula Quinteros - Email: cquinteros@unsam.edu.ar

Carlos Acha   Cynthia Quinteros   Martín Sattler   Javier Tau Anzoátegui

Resumen

El estudio de los materiales memristivos resulta interesante para múltiples aplicaciones, entre ellas la computación neuromórfica. Este trabajo se basa en dispositivos memristivos experimentales de dos terminales, conformados por películas de $Gd_{1-x}Ca_xMnO_3$ (con $0 < x < 1$) y electrodos metálicos de Au y Al. Mediante el empleo de técnicas de caracterización eléctrica de distinta naturaleza, se discute acerca de las propiedades de transporte del sistema. En particular, el estudio de la respuesta en el espectro de frecuencias permite equiparar el sistema con circuitos equivalentes conformados por bloques R-C. Por otra parte, la conducción observada en el material se asocia a un mecanismo similar a una ley de potencias del orden de V^α, con dicha potencia entre 1 y 2.5. Los dispositivos presentan distintos estados resistivos accesibles dependiendo del protocolo eléctrico empleado. Para estudiarlos, se trabaja también con la lectura de resistencias remanentes para estudiar la evolución del sistema, Se caracterizan los tiempos característicos asociados a los distintos cambios resistivos observados con el objetivo de equiparar su comportamiento con el de sistemas neuronales. Se estudia este comportamiento relacionado a variaciones en los parámetros de estimulación del sistema y se abarcan técnicas para optimizar los parámetros con la finalidad de que la respuesta del sistema sea del tipo neuronal. En los estudios realizados, se observa el comportamiento esperado en contadas ocasiones, junto a comportamientos asociados a cambios resistivos abruptos, y a los estudios de parámetros se exploran formas de obtener resultados asociados al comportamiento deseado.

1. Introducción

Los memristores son dispositivos de dos terminales con una resistencia interna que puede variar en base a la historia de voltaje y corriente aplicados sobre el material[1]. Obtienen su nombre por la combinación de las palabras memoria y resistencia en inglés (*memory* y *resistor*). Los memristores son concebidos teóricamente en 1971 por Leon Chua como un elemento circuital básico, completando una cuaterna con la resistencia, inductancia e impedancia. La idea surge de una posible completitud en relaciones fundamentales entre variables circuitales, y dicho resultado se corresponde adecuadamente con el comportamiento de algunos sistemas conocidos[2]. Si bien el memristor ideal no se ha encontrado experimentalmente, se conocen muchos sistemas que presentan un comportamiento memristivo. Históricamente, el desarrollo de las tecnologías de silicio desplazó la atención de estos dispositivos. Sin embargo, han vuelto a tomar interés debido a presentar una situación alternativa a la tecnología dominante, mostrando prometedores usos en la *ReRAM* (*Resistivity change Random Access Memory*), gracias al cambio resistivo (RS por sus siglas en inglés) controlable y no volátil que presentan. Y más relevante en el presente proyecto, su uso para computación neuromórfica, donde se aprovechan similitudes entre dispositivos memristores y neuronas para "emular" estas últimas en redes neuronales artificiales[3].

Los memristores pueden presentar el comportamiento característico nombrado por distintos motivos. En este trabajo, el mecanismo relevante es el basado en la migración de aniones. Bajo esta categoría se encuentra el material utilizado en los experimentos realizados, el GCMO ($Gd_{1-x}Ca_xMnO_3$, donde x es la concentración de calcio y para distintos valores de x es posible tener distintas respuestas[3]). Para los compuestos determinados por la combinación de dichos elementos, se cree que el mecanismo que justifica el cambio de resistencia es principalmente el movimiento de aniones de oxígeno mediante estimulación eléctrica. La creación o eliminación de vacancias de oxígeno cambia la valencia del metal, modificando así la resistividad del material óxido-metal[4]. Se considera un dispositivo como la zona determinada entre un electrodo de aluminio (que funcionará como electrodo activo) y uno de oro (considerado pasivo), ambos forman la interfaz memristiva con el GCMO[3].

Este trabajo busca estudiar los posibles comportamientos neuromórficos del GCMO. Mediante comportamientos conocidos de los sistemas biológicos y la comparación con posibles equivalentes eléctricos, se intenta recrear el el comportamiento del soma de las neuronas. Mas precisamente, se trabaja con un modelo conocido como LIF (*leaky integrate and fire*)[5], donde se modela la neurona como un capacitor en paralelo con una resistencia con pérdidas. La relevancia de ese modelo es que la señal se modela como un proceso acumulativo, por lo que una serie de pulsos deberían progresivamente ser acumulados e integrados por el sistema, hasta que este alcance un punto de inflexión y dispare, enviando una señal. Esto se asemeja al comportamiento de neuronas, que reciben cúmulos de señales de otras neuronas hasta que la acumulación de estas provoca que ella misma replique alguna señal.

2. Descripción del experimento

2.1. Material estudiado

El material que se utiliza para las mediciones fue brindado por la universidad de Turku, Finlandia. La muestra es de GCMO, en este reporte nos enfocamos en las concentraciones de calcio de x =0.85, 0.80. La primera de las concentraciones se elige en base a estudios anteriores los cuales daban indicios de tener el RS con propiedades mas prometedoras[3]. Luego, la otra concentración es una de las más cercanas para comparar comportamientos. En particular, se utilizan dos muestras distintas para $x = 0.85$, las cuales serán denotadas oportunamente como 0.85-O y 0.85-C.

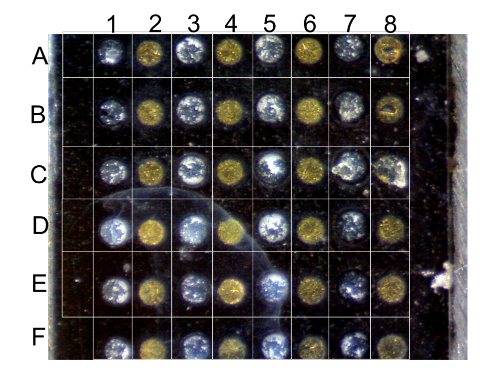


Figura 1: Fotografía de la muestra de $x = 0.85$ a través de un microscopio. La grilla dibujada por encima sirve para poder identificar los distintos contactos dentro de una misma muestra.

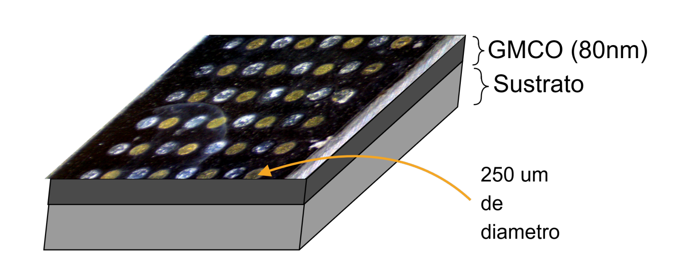


Figura 2: Diagrama de la muestra con las dimensiones características de la misma.

Las muestras que se utilizan tienen una película de GCMO, de unos 80 nm de espesor sobre la cual están colocados contactos tanto de aluminio como de oro de 250 μm de diámetro y con un espesor del orden de las decenas de nm, como se observa en la Figura 1. El GCMO a su vez está situado sobre un sustrato aislante rígido como se observa en la Figura 2.

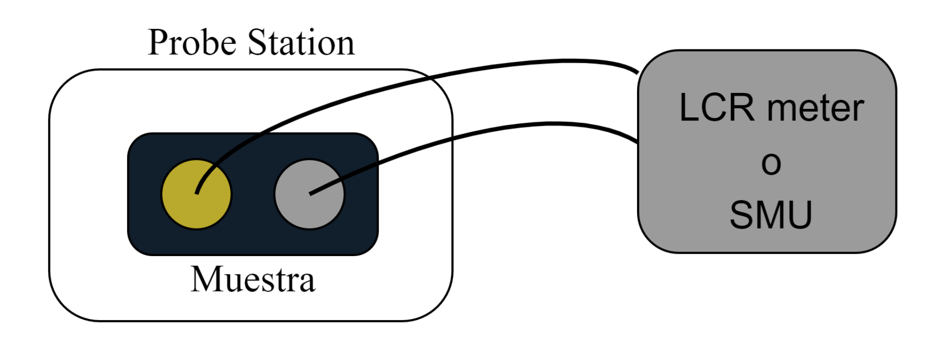


Figura 3: Diagrama de las conexiones correspondientes a las mediciones. La conexión a tierra tanto del LCR meter como de la SMU se conectó, en todos los casos, en el electrodo de oro.

Dada la naturaleza micrométrica de los electrodos, el contacto eléctrico se realiza mediante una *probe-station*, la cual permite visualizarlos y contactarlos con la precisión necesaria y a la vez enviar estímulos eléctricos. Teniendo una punta sobre un contacto de aluminio y otra sobre un contacto de oro, se realizan las mediciones a través de un LCR Meter Tonghui TH2832 o una SMU Keithley 2614B dependiendo de la

técnica experimental que se realiza, como va a ser explicado en la siguiente sección. Un diagrama de las conexiones se puede observar en la Figura 3.

2.2. Técnicas experimentales utilizadas

Para los estudios de este trabajo se utilizaron distintas técnicas que apuntan a demostrar diferentes características del dispositivo memristor. Todas las técnicas que se mencionan a continuación se realizan con un *software* de adquisición y de procesamiento de datos que se desarrolla específicamente en Python para estas tareas.

2.2.1. Espectroscopía de impedancia

La espectroscopía de impedancias es una técnica en la que mediante la aplicación de señales alternas es posible deducir el tipo de respuesta de un sistema en función de la frecuencia asociada. Esto permite caracterizar materiales, interfaces y sistemas en general en distintos rangos dinámicos y atribuirles circuitos equivalentes basados en componentes eléctricos genéricos. Su uso es relevante para el estudio de la dinámica de cargas móviles en regiones de interfaz o de volumen[6].

Mas específicamente, se aplica una señal sinusoidal de una frecuencia determinada (que es posible variar) entre los dos terminales de cada dispositivo y se cuantifica el módulo y la fase de la impedancia compleja. El equipo empleado para dicha medición es el LCR Tonghui TH2832 que posee un rango de frecuencias entre 20 Hz y 200 kHz. Este tipo de medición permite explorar la respuesta de un dispositivo frente a señales alternas puras o montadas sobre valores DC de voltaje. De esta manera es posible conocer la respuesta dinámica del dispositivo ante distintas condiciones de polarización.

2.2.2. Curva I-V

El estudio de curvas I-V consiste en el estudio de la respuesta en corriente frente a variaciones en voltaje. Esta técnica permite observar la evolución de la conductividad del sistema de forma dinámica, teniendo así un panorama del comportamiento del mismo en el régimen memristivo de variaciones de voltaje. En este trabajo, para la obtención de las curvas I-V se utiliza una fuente-multímetro Keithley SMU 2614B, la cual inyecta señales al sistema al mismo tiempo que es capaz de leer los niveles de corriente y tensión resultantes. La metodología que se sigue es aplicar un estímulo de voltaje y medir la corriente establecida durante la dicha aplicación. La ventaja de esta medición es que se obtiene información inmediata del sistema. La desventaja es que la no-linealidad de la conductividad puede implicar artificios en la respuesta del sistema.

2.2.3. Resistencia remanente

Por último en las curvas de resistencia remanente lo que se hace es aplicar un pulso de voltaje de escritura y luego aplicar un pulso de lectura, lo suficientemente chico para no modificar la resistencia del dispositivo y sensar así su valor remanente. El pulso de lectura a lo largo de todo el experimento es el mismo y esto permite medir la corriente siempre a un mismo voltaje, obteniendo de esta forma la resistencia remanente, a ese voltaje, luego del pulso de escritura. La ventaja de esta técnica es que permite leer el estado del sistema en una "captura" del mismo, sin estar sometido a una tensión que lo estimule (la no-linealidad ya no es un problema ya que la lectura es siempre en el mismo voltaje).

3. Resultados y análisis

Las técnicas empleadas permiten un estudio de las características memristivas de los dispositivos, obteniéndose información especifica en cada una de ellas. También como es posible realizar un estudio de la capacidad de estos dispositivos para demostrar comportamientos eléctricos asimilables a aquellos identificados en neuronas. A continuación, detallamos los resultados preliminares de las distintas técnicas y finalmente desarrollamos los estudios del comportamiento neuromórfico sobre las muestras.

3.1. Estudio de memristividad en GCMO

3.1.1. Espectroscopía de impedancia

La espectroscopía de impedancias habilita a caracterizar un circuito equivalente elegido en función de su respuesta en frecuencia. El circuito equivalente con el que se ajustan los datos consta de dos bloques RC y una resistencia en serie. Puede suponerse que estos bloques poseen un correlato con las condiciones materiales del sistema: cada bloque RC representaría la juntura del dieléctrico GCMO con cada uno de los electrodos y la resistencia estaría ligada al aporte eléctrico del GCMO.

Bajo el protocolo de que los ajustes se consideraron adecuados si los diagramas de Nyquist y Bode (para el desfasaje) ajustaban correctamente, se procede con el procesamiento de todas las mediciones efectuadas con esta técnica en distintos dispositivos de una misma muestra. Esto implica el ajuste de los datos para todas las muestras estudiadas y el ordenamiento de a qué sector interfacial, ya sea Au-GCMO o Al-GCMO, pertenece cada valor de capacitancia y resistencia. En la Figura 4 se observan los resultados para las capacitancias del circuito equivalente distintos dispositivos con x = 0.85-O.

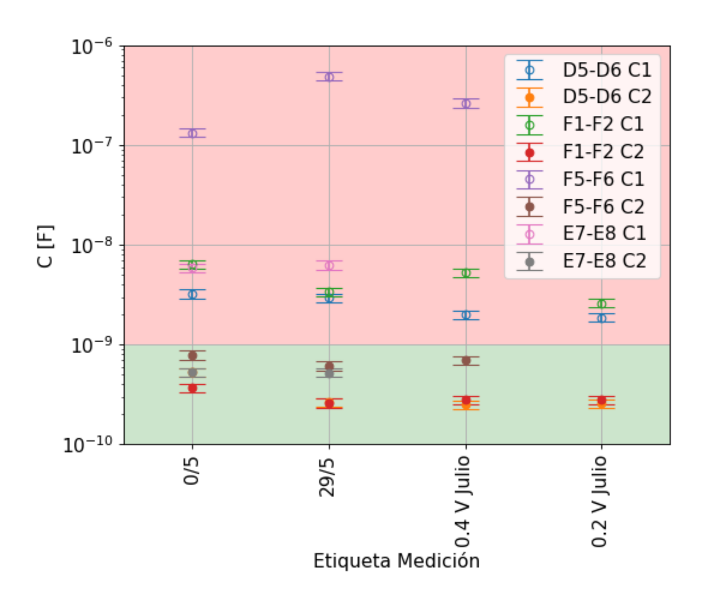


Figura 4: Resultados para los ajustes de las capacitancias de los distintos dispositivos. La leyenda indica el color asignado a cada uno de los dos capacitores empleados para modelar la respuesta de distintos dispositivos (identificados por el nombre del par de electrodos contactado). Cada dispositivo fue medido durante distintas jornadas entre las que sufrieron distintos cambios dependiendo de los estímulos a los que fueron sometidos. Se observa que los puntos rellenos corresponden al bloque pasivo (Au-GCMO), mientras que los vacíos a los memristivos. Se utiliza una región verde para marcar la región donde se encuentran todos los electrodos pasivos y en rojo donde están todos los activos (Al-GCMO).

La distribución de las capacitancias obtenidas señala inicialmente que existe una distinción entre los distintos bloques, lo cual se observa en la evolución temporal de la capacitancia de un bloque (aquellos pertenecientes a la sección roja), la persistencia del otro bloque (perteneciente a la región verde) y la diferencia de orden de magnitud. De esta manera, se ponen en evidencia los tiempos característicos asociados a los pares RC de cada interfaz, indicando así cotas en la velocidad de respuesta de los dispositivos.

Es posible estimar el orden de magnitud para las capacitancias de los dispositivos, considerando sus dimensiones y la constante dieléctrica del GCMO, lo cual devuelve un valor de $C \approx 900$ pF. Esto coincide adecuadamente con los valores para el contacto inerte, lo cual es esperable ya que las condiciones para éste son las ideales. Se ve que para el contacto activo el valor es distinto al esperado y diferente entre contactos probados. Esto se asocia con la idea de que un contacto memristivo puede tener una estructura más compleja que la esperada para el valor estimado y que la misma influye en la "capacitancia" del material.

Una explicación de lo que está ocurriendo podría deberse al efecto Maxwell-Wagner-Sillars. Lo que este

efecto implica es que al aumentar la capacitancia, la resistencia disminuye debido a un alto desorden de zonas conductoras mezcladas con aislantes[7,8]. Justamente este comportamiento es el observado en este bloque RC. Cabe destacar que el efecto mencionado es un tema de investigación contemporáneo.

El estudio de espectroscopía de impedancias habilita a observar diferencias estructurales entre contactos y permite cuantificar estas diferencias en un circuito equivalente idealizado. Ahora se procede a hacer los estudios relacionados a las curvas I-V.

3.1.2. Estudio de curvas I-V

Las curvas I-V ofrecen la posibilidad de estudiar los mecanismos de conducción dominantes a través de las interfaces metal-GCMO y determinar cuáles son los parámetros relevantes que fijan la resistencia eléctrica de los dispositivos.

Inicialmente se estudia la curva I-V (dinámica), que corresponde a la respuesta frente a una función escalonada de voltaje en función del tiempo (con escalones en la escala de las decenas de ms). De esta forma se puede estudiar el mecanismo de conducción presente en las muestras, entre otras cosas. Este mecanismo se traduce como una ley de potencias de la forma

$$I = kV^{\alpha}, \tag{1}$$

notar que si $\alpha = 1$ es un comportamiento puramente *óhmico*. Considerando la hipótesis de ley de potencias, resulta apropiado buscar si este estudio permite una caracterización de la corriente en función del voltaje. En la Figura 5 se observan los resultados obtenidos con esta estrategia para dos dispositivos distintos.

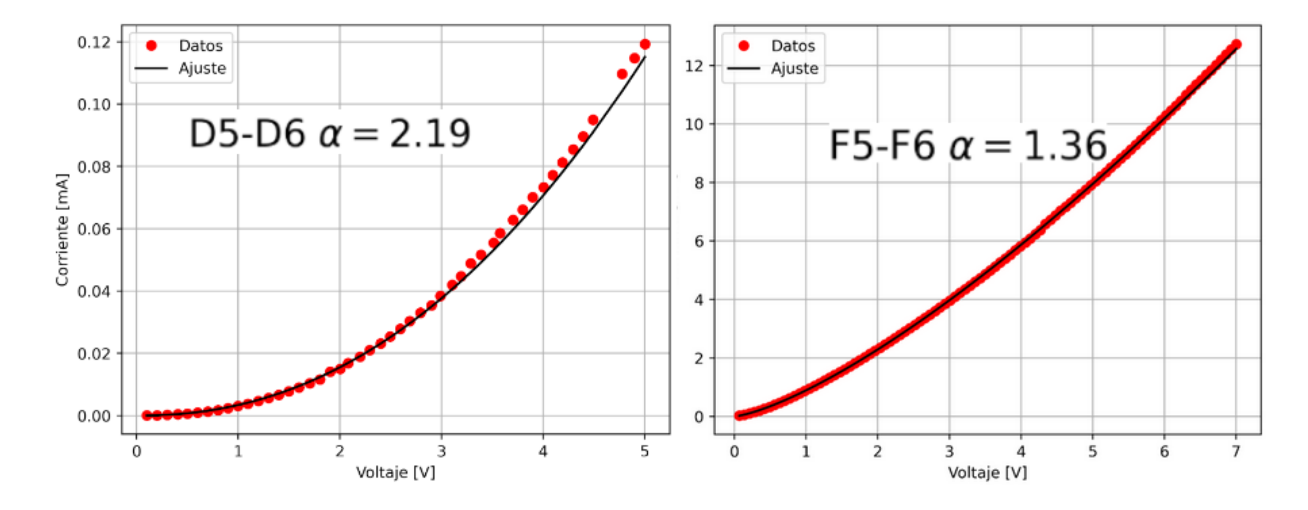


Figura 5: Curvas I-V experimentales junto con sus respectivos ajustes según la ecuación 1. La potencia empleada en cada caso se especifica junto con la designación del par de electrodos que conforman cada dispositivo. . Las curvas corresponden a los dispositivos señalados y no mantienen relación directa entre sí.

Lo que se observa en principio para estas dos curvas, y se extiende para la mayoría de las curvas obtenidas, es que la conductividad corresponde a una ley de potencias. Si bien se puede ver dicha ley, la misma no necesariamente mantiene el mismo exponente de conductividad. Esto podría asociarse a mezclas de mecanismos de conducción, como uno no-lineal en paralelo con otro óhmico. Sin embargo no se poseen datos que permitan dilucidar la naturaleza de cada uno, ya que para ello se requeriría realizar estudios en función de la temperatura.

Posteriormente analizamos las curvas de remanencia. Estas habilitan a estimular al sistema y tomar mediciones sobre un voltaje de lectura que se considera inocuo para el sistema, lo que permite que se observe el estado remanente del sistema tras el estímulo. Para implementar esta estrategia se hace uso de estudios previos efectuados en este sistema, determinando que los voltajes de lectura ideales para no provocar subsecuentes cambios son de 0.2 a 0.5 V[3].

Resulta ilustrativo analizar una curva remanente para comprender el tipo de dependencia obtenida. Para esto se observa en la Figura 6 los datos remanentes obtenidos en particular, recorriendo al sistema de 0 a 5 V, y lo mismo en polaridad negativa hasta volver a 0 V y se repitió el ciclo 4 veces adicionales, siempre con un voltaje de lectura de 0.4 V.

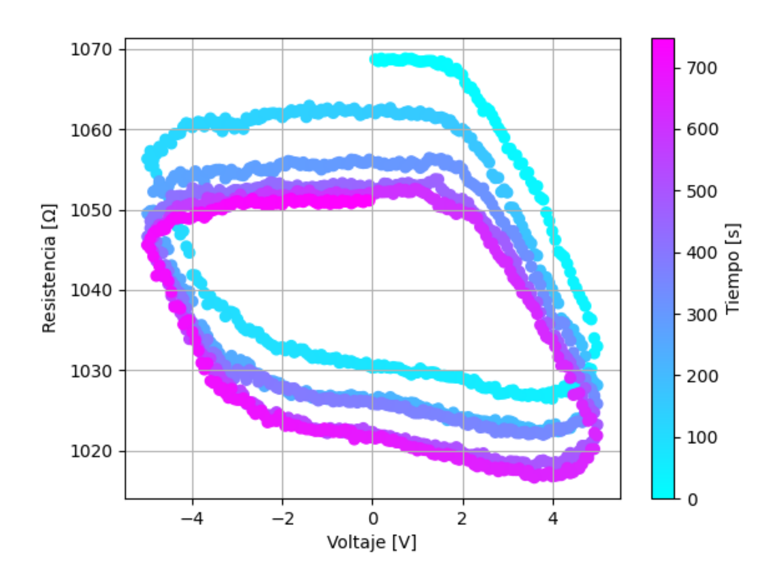


Figura 6: Curva de resistencia remanente del dispositivo E7-E8 con un barrido entre -5 y 5 V utilizando un voltaje de lectura de 400 mV. En esta medición se realizaron 5 ciclos. El gradiente de color permite identificar la evolución temporal de las curvas obtenidas.

Existen varios aspectos destacables de la Figura 6. En primer lugar, la forma de los ciclos de resistividad. Los mismos presentan un estado alto y un estado bajo, ambos constantes en un rango de tensiones acotado. Estos son los estados de alta resistencia (HRS) y baja resistencia (LRS) respectivamente. Esto muestra para qué rango de tensiones se pueden mantener los distintos estados estables del sistema. También se ve que existe un estado de transición donde se recorren múltiples resistividades de forma continua con el cambio de voltaje hasta llegar al otro estado resistivo. Analizando la respuesta de ciclos sucesivos, se observa también una progresiva reducción de los estados alcanzados (tanto HRS como LRS), que puede estar asociado a un aumento de la temperatura por la disipación térmica del sistema frente al estimulado prolongado.

En el LRS es posible observar cambios a medida que la amplitud de la tensión aplicada se ve reducida. Esto se destaca ya que se lo asocia con un posible comportamiento de relajamiento, donde el sistema vuelve frente a la ausencia de estímulos a un estado característico del sistema.

Una última observación relacionada a las resistencias remanentes es sobre su evolución temporal en una etapa puramente de lectura.

Al estimular la muestra con la SMU, aplicando voltajes de escritura negativos, que favorecen la conmutación a un estado de menor resistencia, se observaron tanto efectos de relajación, donde la resistencia del dispositivo tiende a su valor original previo al estrés eléctrico, como la falta de inocuidad de los pulsos de lectura con los que se determina el estado remanente. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 7. Luego de aplicar pulsos de escritura (en este caso negativos) hasta alcanzar una resistencia relativamente baja, se midió la evolución de la misma aplicando sólo pulsos de lectura de diferente polaridad y magnitud.

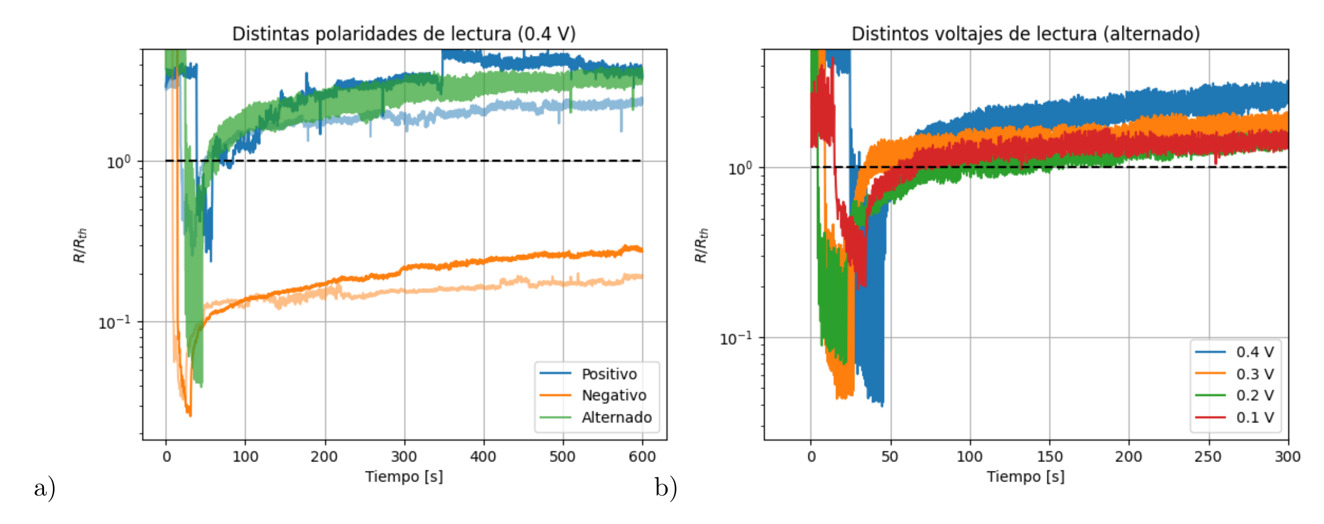


Figura 7: a) Variación de la relajación según la polaridad de las lecturas. b) Variación de la relajación según la amplitud de las lecturas en una polaridad alternada.

Se observa que la aplicación de pulsos de lectura positivos, negativos o alternados para la muestra 0.85-C. Inicialmente se nota que las lecturas de polaridad negativa provocan una relajación de mucho menor resistencia que el inicial, que eventualmente requiere de un tiempo mucho mayor para alcanzarlo, a diferencia de lo observado al aplicar los otros protocolos. Estos resultados muestran que los pulsos de lectura, aunque de voltaje pequeño, modifican el estado resistivo y su evolución: los pulsos negativos se oponen a la relajación a un estado de mayor resistencia, mientras que los positivos y alternados la favorecen. Esto es consistente con el hecho de que justamente se requirieron pulsos de polaridad negativa para bajar la resistencia del dispositivo. Si bien la alternada parece presentar condiciones preferibles para el estudio, se observa también que la polaridad alternada tiene una dispersión mayor que la positiva, relacionado a la forma de cambiar la señal y leer de la SMU. Por esto, se consideran favorables lecturas opuestas a la polaridad que produjo el cambio resistivo.

En cuanto a voltajes, se observa que en general no se encuentran mayores diferencias, pero el uso de voltajes más altos muestra que éstos provocan cambios ligeramente mayores y con una relajación con mayor velocidad.

3.2. Estudio de comportamiento neuromórfico en GCMO

El principal objetivo de esta parte del trabajo es intentar encontrar comportamiento neuromórfico consistente con el modelo LIF mencionado anteriormente. Para esto, resulta fundamental el uso de las técnicas desarrolladas a lo largo de este informe. En particular, es imprescindible el análisis de curvas de remanencia y la información que éstas nos proveen.

Se sabe de materiales con comportamientos memristivos con distintos rangos de remanencia[5] donde el comportamiento LIF queda supeditado a las características de la señal enviada. En particular, nuestro instrumental permite controlar los parámetros t_{on}, t_{off} y V del impulso eléctrico, cuya injerencia queda explicitada en la Figura 8.

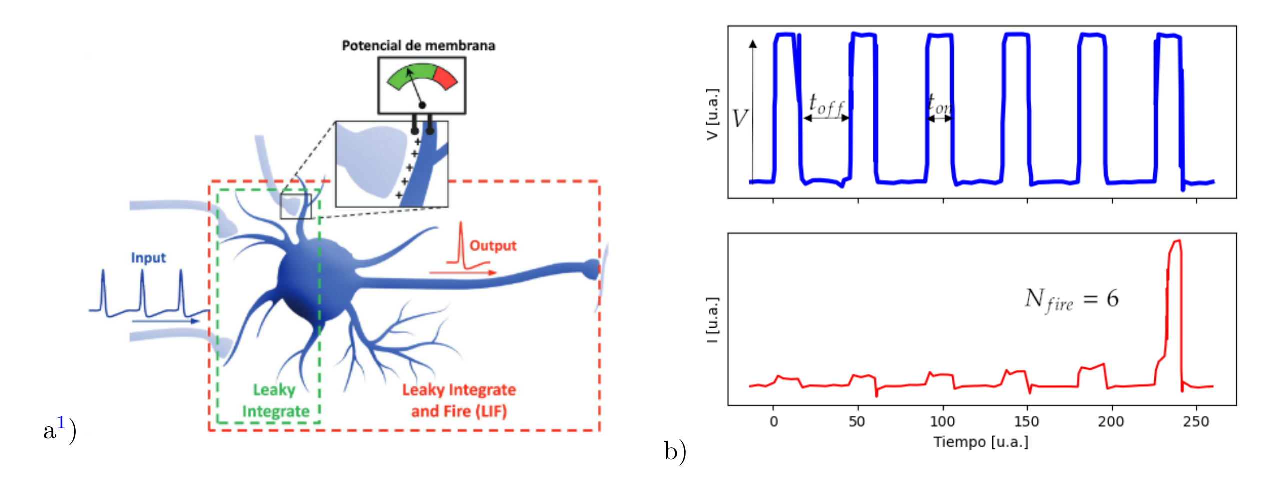


Figura 8: a) Esquematización de la neurona ideal, señalando su *input*, *output* y las regiones modeladas en este trabajo. En particular, se modela el comportmiento denominado LIF. b) Representación de la respuesta neuronal de una muestra, en la figura de arriba se observa cómo es el estímulo que se aplica, con los respectivos parámetros. En la figura debajo se observa la respuesta en corriente, con la acumulación de pulsos y el disparo. Ambas figuras fueron extraídas de un trabajo sobre aislantes de Mott[5].

3.2.1. Metodología de medición

La serie de pasos que se sigue para poder analizar la cantidad de pulsos necesarios para que se realice el disparo (N_{fire}), variando alguno de los parámetros mencionados, es la que se describe a continuación:

Como primer paso, se mide una curva de remanencia, con el objetivo de poder determinar las zonas en las que se produce un cambio de resistencia. Como se puede observar en la Figura 9, el cambio de HRS a LRS se produce alrededor de los -4 V. Por ese motivo, esa es la región de interés que se estudia. Este paso también es relevante a la hora de acreditar que el ciclo estudiado es estable.

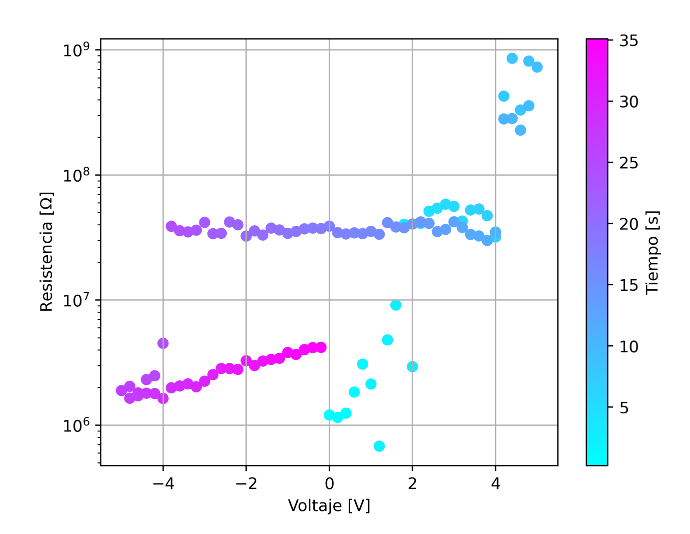


Figura 9: Ciclo de histéresis resistivo completo para un estudio de -4 a 4 V.

Un paso intermedio es asegurarse de encontrarse en un estado adecuado previamente a aplicar los pulsos

[1]Adaptado de "A Leaky-Integrate-and-Fire Neuron Analog Realized with a Mott Insulator" por P. Stoliar et al., 2017, Advanced Functional Materials, 1604740, p. 5. Copyright 2017 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

de estimulación. Esto se obtiene, en este caso, aplicando pulsos de voltaje positivo hasta llegar a un estado de alta resistencia, sin embargo algunos dispositivos presentan ciclos de polaridad invertida, por lo que la metodología puede variar según el estado deseado.

Una vez realizado lo anterior, se procede a estimular a la muestra con pulsos de escritura de parámetros fijos. Es decir, con un mismo voltaje, un mismo lapso temporal entre pulsos y una misma duración en cada pulso. Luego de cada pulso de escritura, se le aplica un pulso de lectura, para poder medir la resistencia remanente luego de cada estímulo, en particular para la lectura se utiliza un voltaje de 0.4 V. Este voltaje de lectura tiene que ser lo más pequeño posible como para no estimular a la muestra, pero a la vez si es muy pequeño se pierde resolución en la medición. Cabe destacar que el pulsado está sujeto a restricciones del instrumental que, en nuestro caso, permite aplicar pulsos de un mínimo de 500 μs y amplitudes muy por encima de los valores requeridos.

Un ejemplo de la respuesta obtenida para una cierta combinación de parámetros, se puede observar en la Figura 10.

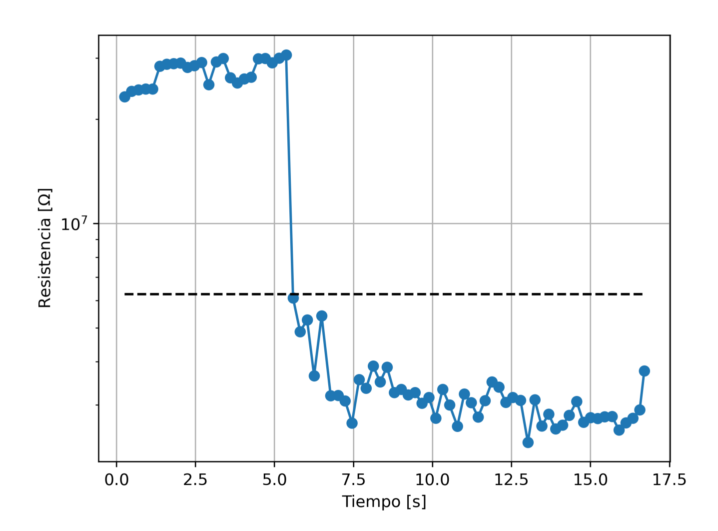


Figura 10: Evolución de la resistencia como función del tiempo a medida que se aplican pulsos de voltaje sucesivos. Las mediciones se adquieren durante la aplicación del llamado valor de lectura. En línea punteada se observa el valor umbral.

Cada dato es una medición realizada aplicando un pulso de lectura, inmediatamente después de haber aplicado un pulso de escritura. La línea punteada negra es lo que se determinó como el *umbral*. Este es un valor de resistencia a partir del cual se considera que se llegó a un estado de baja resistencia, el cual es elegido de forma arbitraria según el siguiente criterio: El valor de resistencia umbral se determina para cada experimento como el 20 % del valor resistivo inicial. Esto se realiza ya que el estado de alta resistencia que tiene la muestra, previo a estimularla con los pulsos, no siempre es el mismo y presenta una cierta dispersión (aunque siempre es del mismo orden de magnitud). Esto nos permite determinar un N_{fire} de forma sistemática el momento de transición sin tener que elegir un valor de umbral "a mano".

Otra consideración relevante es el requisito de mantenerse en esa condición por al menos 50 mediciones. Esto sirve para poder tener seguridad de que se ha alcanzado ese valor de umbral efectivamente y que no es algo fortuito mediante ruido, situación posible en este tipo de mediciones.

Los pasos anteriores son la metodología utilizada para determinar un N_{fire} para cada combinación de parámetros. Una última característica que se puede determinar es el *tiempo de relajación* (τ_{rel}). Este tiempo da cuenta cuánto tarda el sistema en volver al estado inicial, o por lo menos a un estado similar. La metodología empleada en este caso es la siguiente: luego de que se supere el valor de umbral mediante los pulsos de escritura, utilizar pulsos únicamente de lectura y así se puede medir cómo la resistencia varía en sentido contrario al que se observa con los pulsos de escritura. Esto se puede observar en la Figura 11, donde la resistencia vuelve a subir luego de haber sido estimulada a la muestra con los pulsos de escritura,

que reducen la resistencia inicial.

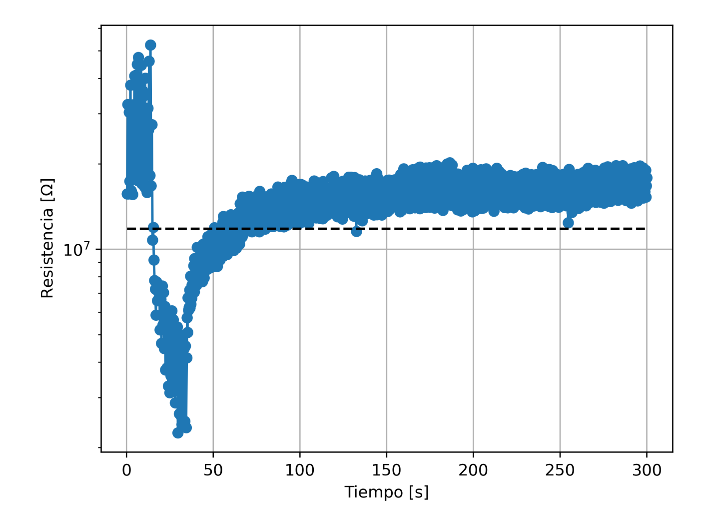


Figura 11: Curva de resistencia en función del tiempo adquirida durante la aplicación de pulsos de lectura. Durante el primer tramo, hasta los 35 s aproximadamente, se observa el procedimiento de conmutación de HRS a LRS empleando la metodología descripta. Se incluye el valor umbral de la resistencia. Una vez conseguidas las 50 mediciones sucesivas por debajo del umbral, dejan de aplicarse pulsos de escritura pero se mantienen las lecturas. Durante este segundo lapso se estudia la relajación del estado LRS anteriormente alcanzado. Similar al estudio temporal previo pero se continúan las lecturas posteriores a la transición del umbral.

Con este protocolo en mente, es posible utilizar variaciones de los parámetros establecidos para realizar la comparación entre la respuesta del GCMO y la esperada con el modelo LIF y los factores que caracterizan a estos, principalmente el N_{FIRE} y τ_{rel}. Debido a la alta dimensión del espacio de parámetros y la interrelación de muchos de estos, el resultante es un trabajo extenso que se desarrolla en múltiples configuraciones del sistema. Es decir, se utilizaron varias muestras y pares de dispositivos para estudiar sus comportamientos. Para mantener la coherencia del trabajo, se analizan aquí los resultados correspondientes a la muestra 0.85-C, ya que ésta presenta el mayor período de estabilidad y por lo tanto la mayor cantidad de estudios realizados. Es necesario aclarar que varias de las observaciones realizadas en esta muestra se replicaron en similar medida en otras muestras y/o contactos estudiados. También se aclara que los estudios son realizados para un par aluminio-oro de la muestra, dado que los parámetros modificados son altamente dependientes del estado y envejecimiento de los contactos, aunque se entiende que los resultados obtenidos son generales y replicables en cualquier otro para de contactos de la misma muestra.

3.2.2. Estudio del tiempo de relajación

A continuación se presenta el estudio de la relajación del sistema. Es relevante realizar estas observaciones dado que la relajación puede presentar un papel fundamental en el comportamiento acumulativo. Se caracterizan dos factores relacionados a la relajación: la relación de τ_{rel} con otros parámetros y la obtención de una relajación adecuada, dígase una que devuelva al sistema a su estado inicial *HRS*.

Una forma de modelar la relajación en función del tiempo es mediante la ecuación 2. Ésta ecuación surge de una versión simplificada de estudios previos sobre el tema[9].

$$R(t) = C - Ae^{-t/\tau} \tag{2}$$

Esta relación no termina de representar fehacientemente los datos en toda la línea temporal involucrada en las mediciones. Para tiempos largos, es un buen modelo de la relajación. Teniendo esto en cuenta, se modifica la ecuación 2 con un segundo término exponencial como se denota en la ecuación 3. Este nuevo

término viene a cuenta de que puede haber dos tiempos de relajación que gobiernan en distintos regímenes temporales.

$$R(t) = C - Ae^{-t/\tau_1} - Be^{-t/\tau_2} \tag{3}$$

Con este modelo se ajustan cada una de las mediciones, como se observa en la Figura 12. Una vez ajustado los datos se analiza la relación entre los tiempos de relajación y la diferencia entre el estado de alta resistividad y el de baja resistividad, ya que dicha magnitud muestra la mayor correlación con tendencias respecto a los tiempos de relajación.

Con este modelo se ajustan cada una de las mediciones, como se observa en la Figura 12. Para este análisis se utiliza un pulso de parámetros conocidos con el fin de provocar una conmutación resistiva a baja resistividad en un pulso, ya que el proceso de cambio resistivo no es relevante. Se tomaron distintos cambios en parámetros de los pulsos, tanto de lectura y escritura, para modificar el comportamiento del sistema en la relajación.

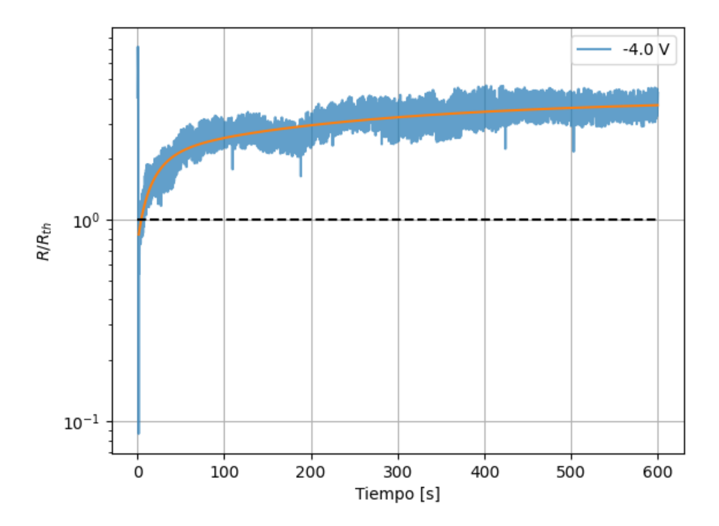


Figura 12: Cocinte de resistencia y resistencia del umbral del par de contactos en función del tiempo para un pulso de -4 V junto a su ajuste en naranja.

Los datos de los tiempos de relajación obtenidos se interpretan en función de la diferencia entre la resistencia inicial y la resistencia a la que llega el sistema luego de los pulsos. Se utiliza dicho cociente como métrica debido a que resulta mas significativo el efecto de cambios en parámetros sobre dicha diferencia que el cambio de parámetros en sí mismo. Dicha comparación se puede observar en la Figura 13.

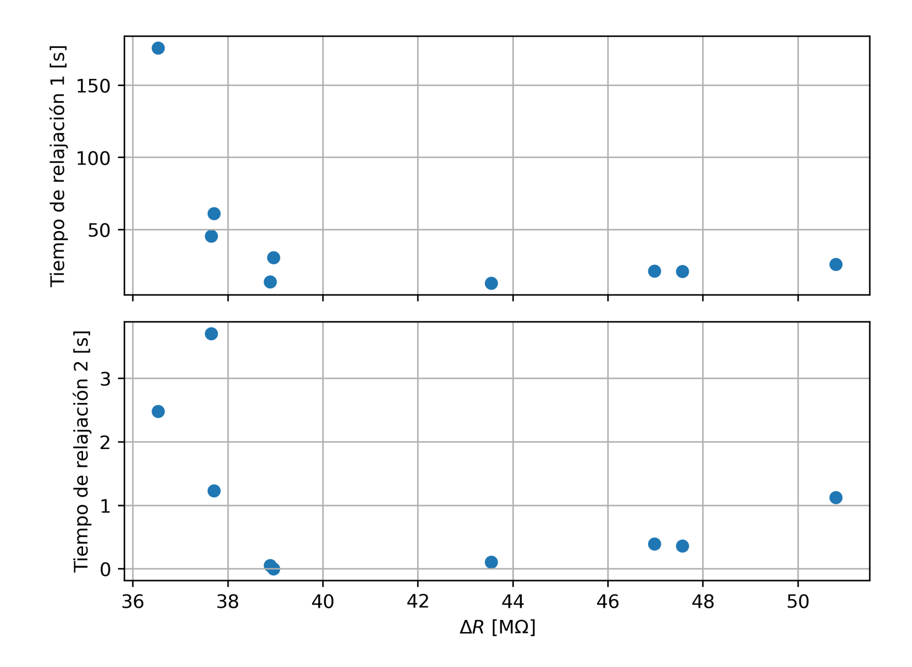


Figura 13: Tiempos de relajación asociados a los distintos tramos ajustados para las mediciones posteriores al cambio resistivo. Arriba los tiempos relacionados al primer tramo de relajación lenta, abajo los relacionados al segundo tramo de relajación inmediata.

Este estudio permite realizar dos observaciones. En primer lugar, a pesar de la gran dispersión obtenida, se observa una tendencia decreciente entre saltos resistivos y tiempos de relajación. Es decir, para menores saltos resistivos al sistema le toma un tiempo mayor en alcanzar un "estado relajado", y lo opuesto para saltos más grandes. Esto puede deberse a procesos de difusión y/o movimientos de cargas cuya velocidad depende del gradiente de concentraciones de cargas generadas, entre otros posibles escenarios.

La segunda observación, y mas relevante para los estudios posteriores, trata sobre las magnitudes de los tiempos característicos encontrados. Los tiempos característicos, tanto de la primer como la segunda relajación, son del orden de segundos o mayor. Esto impone una escala temporal para la parte "Leaky"del modelo LIF mucho mayor que aquella asociada a los tiempos de aplicación (Ïntegrate") de los pulsos (decenas de ms) que se emplean para alcanzar el disparo ("Fire"). Esta disparidad, que indica la poca volatilidad del estado resistivo que se logra con la aplicación de los pulsos, no nos ubica en el mejor de los escenarios para comparar la respuesta eléctrica de estos dispositivos con aquella esperada según el modelo LIF.

3.2.3. Estudio de cantidad de pulsos para conmutación

Este apartado es el más importante del presente informe. Se trata del más extenso e integra las cuestiones anteriormente mencionadas. Es por lo tanto imperativo explicar lo que se espera observar y qué tipos de resultados se obtienen.

El principal objeto de estudio es la relación entre los parámetros del pulso de lectura y su efecto en N_{fire}. Esto nos indica cómo modificaciones al pulso afectan la respuesta acumulativa y de disparo del sistema. Tomando como referencia un trabajo realizado en aislantes de Mott[5], el comportamiento esperado es que sucesivos pulsos provoquen respuestas crecientes hasta alcanzar un punto crítico donde la respuesta cambie abruptamente. Experimentos reiterados efectuados en GCMO resultan disímiles. Al trabajar en la muestra, se encuentran dos tipos de comportamientos regulares: el esperado con un acercamiento gradual al punto de disparo desde el estado de alta resistividad y, el obtenido de forma mayoritaria, un acercamiento sin variaciones hasta un pulso que provoca el disparo resistivo. En la Figura 14 relacionamos la región relevante del ciclo resistivo y visualizamos conmutaciones resistivas características de cada comportamiento.

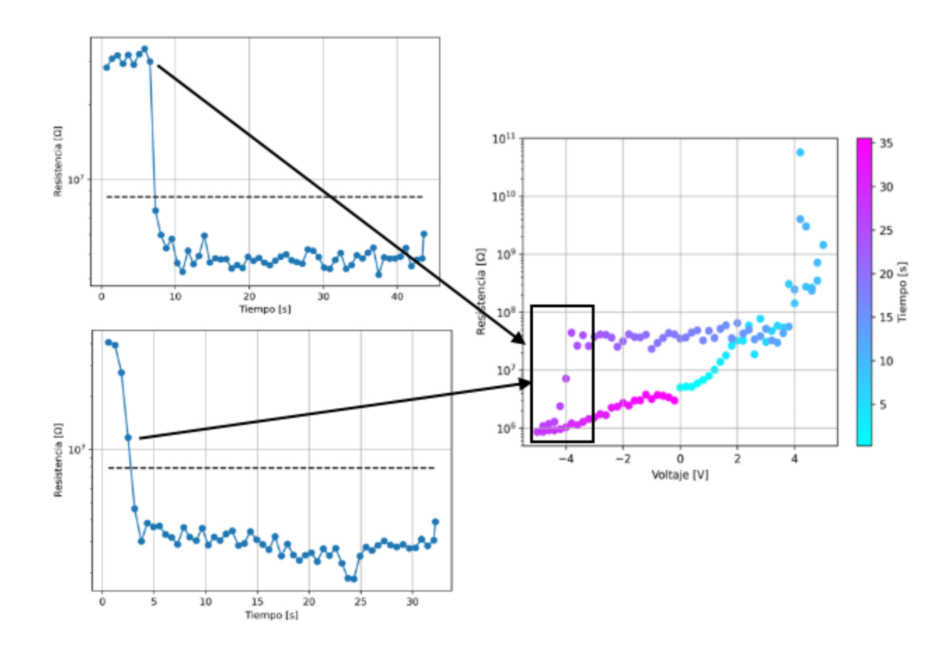


Figura 14: Comparación de formas de conmutación resistiva. a) Conmutación resistiva de forma disparo sin acumulación. b) Conmutación resistiva de forma acumulación y disparo. c) Ciclo característico de la muestra, con la región de conmutación resistiva resaltada.

Para comprender este resultado resultan imprescindibles los estudios realizados sobre curvas de resistencia remanente y tiempos característicos. El primero de éstos resulta particularmente relevante en esta muestra debido a que la región de conmutación resistiva es altamente sensible a cambios de tensión. Los primeros estudios realizados de los cambios resistivos, con tensiones moderadas, mostraron cambios progresivos tal como se esperaba. Al aumentar los voltajes de escritura, a partir de las deducciones realizadas sobre las curvas de remanencia, se aprecian de manera mayoritaria aquellos eventos dramáticos en lugar de los progresivos que se buscaban. La naturaleza del estudio de pulsado y disparo requiere que los pulsos sean de una tensión cercana a aquella entendida como la más alta (en magnitud) antes del cambio resistivo. Esto induce que la selección de tensión de trabajo sea muy específica, ya que un valor ligeramente pequeño puede no inducir un cambio y un valor muy alto lo hace de forma abrupta. Esto nos dice que de aquí en adelante, los parámetros relacionados a la energía otorgada por el pulso, dígase V, t_{off} y t_{on}, resultan ser selecciones sensibles para el comportamiento esperado.

En segundo lugar, los tiempos característicos pueden jugar un rol fundamental en que su existencia puede prevenir un disparo repentino sin dar lugar a la acumulación de pulsos. Esto ocurriría ya que los pulsos sucesivos son contrarrestados activamente por el relajamiento del sistema. Sin embargo, como se observó anteriormente, los tiempos característicos para diversas configuraciones de pulsado resultaron ser del orden de segundos comparados con pulsos de milisegundos, por lo que esta incoherencia temporal puede comprometer la obtención de comportamientos de tipo *LIF*, como mencionamos anteriormente.

El estudio sobre la muestra 0.85-C se se basa en las curvas de remanencia, con una amplitud de conmutación resistiva aproximada de -4 V. t_{on} y t_{off} se escogen en base a su mejoría en la obtención de cambios progresivos, con la discreción de no tomar parámetros experimentalmente complicados de aplicar, dígase tiempos de muestreo muy elevados.

Dado que se tiene un espacio de parámetros muy amplio y que los tres parámetros se conectan para determinar la energía entregada por cada pulso, es necesario establecer un régimen que permita modificar estos de forma eficiente, siendo ésta abarcativa del espacio pero no excesiva. Una primera observación es que en los aislantes de Mott[5] el t_{off} resulta ser el menos relevante para la determinación de un N_{fire}, por lo que resulta razonable determinar valores útiles de éste antes de modificar los parámetros mas sensibles. En la Figura 15 observamos un barrido de t_{off} para parámetros V y t_{on} fijos.

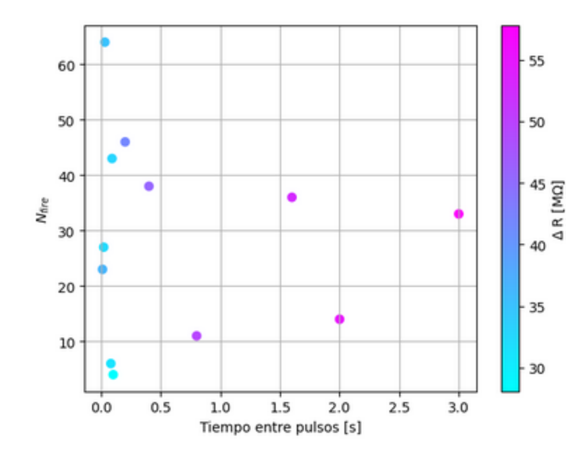


Figura 15: N_{fire} en función del tiempo entre pulsos. Para esta medición se utiliza V = -3.5 V y t_{on} = 100 ms.

La dispersión obtenida, sin una dependencia evidente, da la pauta de que, tal como se observa en los estudios previos, la variación de t_{off} tiene poca incidencia sobre el N_{fire} obtenido, ya que se obtiene aquí un valor promedio cercano a 30 con una dispersión despreciable frente a los efectos de otros parámetros, como se verá a continuación. Con esto en consideración, es oportuno continuar con variaciones entre V y t_{on}, dejando un t_{off} fijo en 1 ms.

La variación de las tensiones aplicadas se escogió de manera de tener una buena densidad de puntos para caracterizar la dependencia de N_{fire} con V. Se aplicaron tiempos de encendido comprendidos entre 40 ms y 100 ms, seleccionados en relación a la modificación de la duración del experimento y la cantidad de energía que se entrega con cada valor. En la Figura 16 se observan los barridos realizados para estos valores.

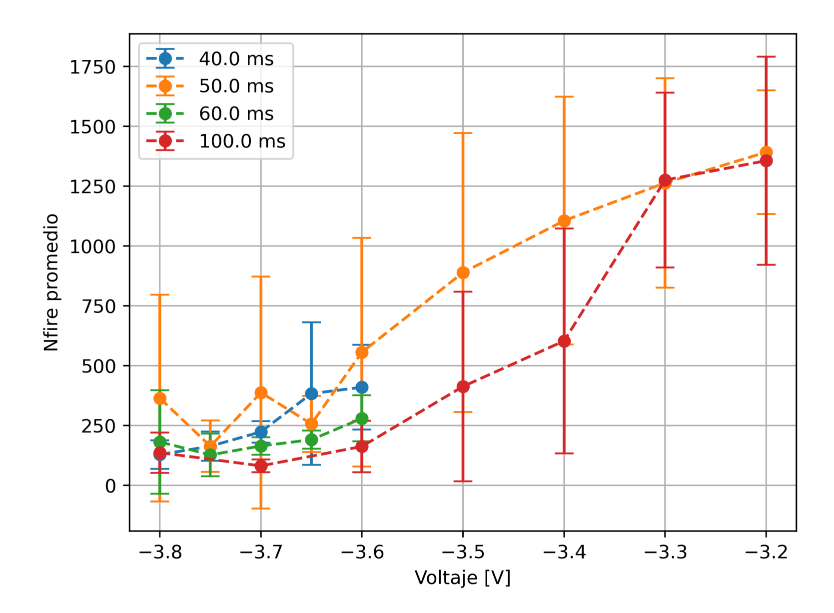


Figura 16: N_{fire} en función del voltaje de escritura aplicado para distintas duraciones de los pulsos. Las barras de error ilustran la dispersión considerando 10 experimentos idénticos para cada combinación de parámetros.

A pesar de la fuerte dispersión, se observa una primera región de voltajes V ¡-3.6 V donde N_{fire} resulta aproximadamente constante o poco sensible a V, mientras que para voltajes V¿-3.6 V el N_{fire} se incrementa

fuertemente al reducir (en valor absoluto) el voltaje de los pulsos de escritura. Este resultado muestra la existencia de umbrales de voltaje respecto de cómo se producen los cambios resistivos en estos dispositivos. La zona de mayor sensibilidad a V por parte de N_{fire} indica una región donde los pulsos producen cambios por acumulación, con saltos de resistencia graduales y sensibles a la energía entregada (dependencia con ton). Por otra parte, la zona de baja sensibilidad nos podría estar indicando un cambio en la modalidad en la que se producen los cambios resistivos. Esto podría deberse, por ejemplo, a la existencia de grandes saltos en resistencia, donde ahora tendríamos un esquema de conmutación resistiva con cambios abruptos y aleatorios.

Debido a que el estudio puro de N_{fire} no logra aportar suficiente información a la hora de conseguir un comportamiento *LIF*, se considera adecuado el estudio de la naturaleza de la progresión de los pulsos.

3.2.4. Distribución de saltos de resistencia contiguos

Un análisis que nos puede aportar más información sobre los mecanismos subyacentes, o por lo menos sus dependencias, es observar los saltos de resistencia contiguos, dígase la progresión de la resistividad entre cada par de pulsos. Combinando todas las mediciones con un mismo parámetro involucrado, se realiza un histograma que se observa en la Figura 17.

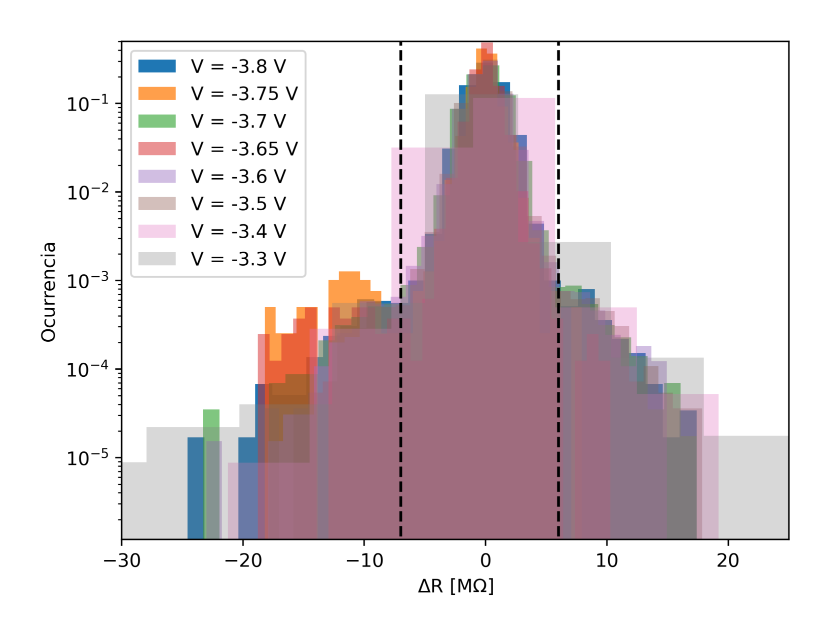


Figura 17: Histograma de saltos de resistencia contiguos para distintas tensiones con t_{on} = 50 ms. Las ocurrencias obtenidas se encuentran normalizadas para claridad visual

En este histograma se puede observar primero un pico alrededor de cero. Esto se atribuye al ruido en las mediciones o las mismas inestabilidades del sistema que ya habían sido observadas. Tanto para los valores positivos como para los negativos se observan dos zonas extras. Estas en principio podrían brindar más información de los mecanismos involucrados. Estas zonas fueron elegidas a partir de la concepción de lo que caracteriza un salto resistivo tal que a partir de 6 MΩ se consideran saltos positivos y desde -7 MΩ se consideran negativos. Cabe destacar que en la Figura 17 el eje de vertical es logarítmico, esto quiere decir que los eventos discriminados son mucho menos frecuentes que los de alrededor al cero. Esto no es problema ya que los eventos ubicados en el lado positivo y el negativo son los suficientes como para poder utilizar herramientas estadísticas.

Caracterizar estos saltos en las regiones límite resulta interesante para estudiar los comportamientos abruptos en relación a los parámetros de pulso. En la Figura 18 se observa el promedio y la desviación estándar de los saltos de resistencia negativos discriminados tanto como por voltaje como por t_{on}.

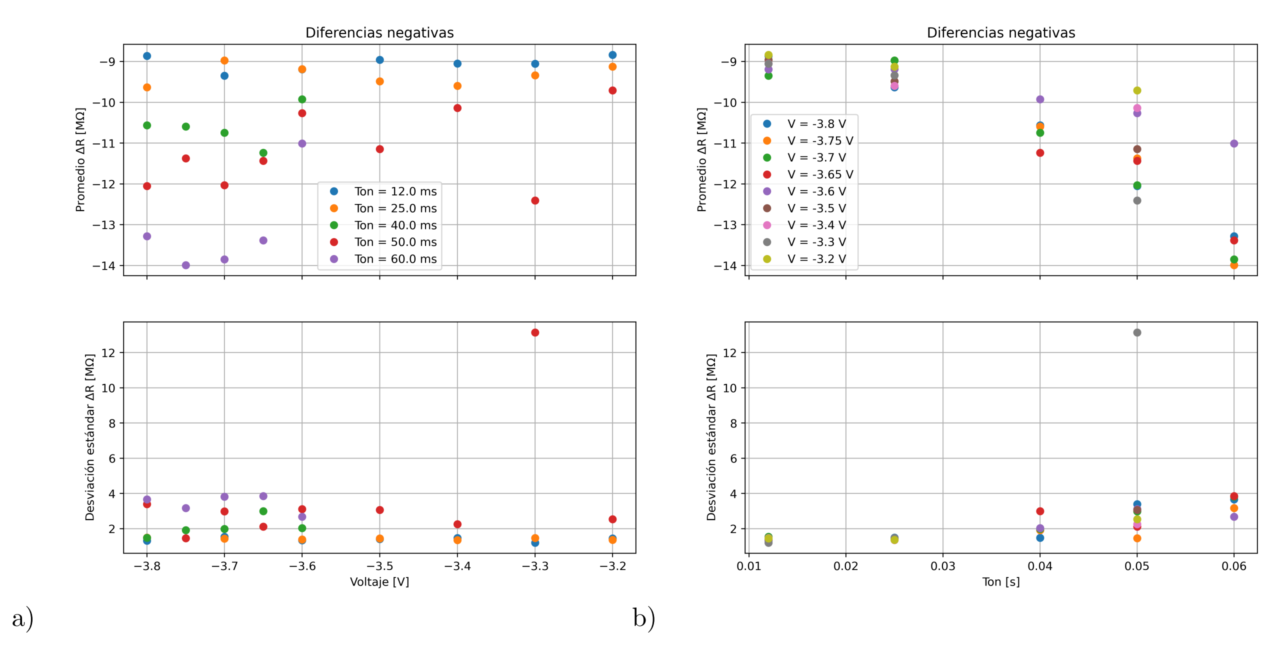


Figura 18: Distribución de promedio de diferencias resistivas y desviaciones estándar en función de a) voltaje, b) t_{on} para diferencias negativas.

En la imagen de la izquierda se observa cómo el promedio en función del voltaje no parece seguir una tendencia muy clara, pero si analizamos la discriminación por duración de los pulsos t_{on} a medida que este tiempo crece, el promedio crece en magnitud. Esto tiene sentido ya que cuanto más tiempo dura el pulso, se registran saltos del cambio de resistencia más grandes. También se observa que los pulsos de menores voltajes (absolutos) presentan los menores cambios resistivos, indicando nuevamente que los procesos abruptos, aquellos no acumulativos y más parecidos a los del comportamiento eléctrico neuronal, no son tan comunes en esta región de voltaje y mayor es el voltaje aplicado (en valor absoluto), mayor es la fuerza eléctrica aplicada que pudiera favorecer la migración de iones así como la energía entregada, que por efecto Joule pudiera aumentar la temperatura localmente y favorecer la difusión de los iones más móviles. La imagen de la derecha se condice con lo anterior donde sí se ve la tendencia clara del promedio en función de t_{on}. Todo esto nos dice que la muestra parece ser más sensible a t_{on} que al voltaje aplicado. Esto podría deberse a que hay un tiempo característico involucrado, como por ejemplo algo que de cuenta la difusión de calor a través de la muestra. Deducimos en este punto que parece haber una preferencia al uso de tiempos inferiores a los 30 ms para favorecer los comportamientos distintos al disparo abrupto. Es también notable que la desviación estándar parece independiente de los cambios de parámetros, estando más relacionada a las mayores magnitudes y la resolución instrumental de altas resistencias.

En la Figura 19, análogamente al análisis anterior, se observa el promedio y la desviación estándar de los saltos de resistencia positivos tanto para voltaje como para t_{on}.

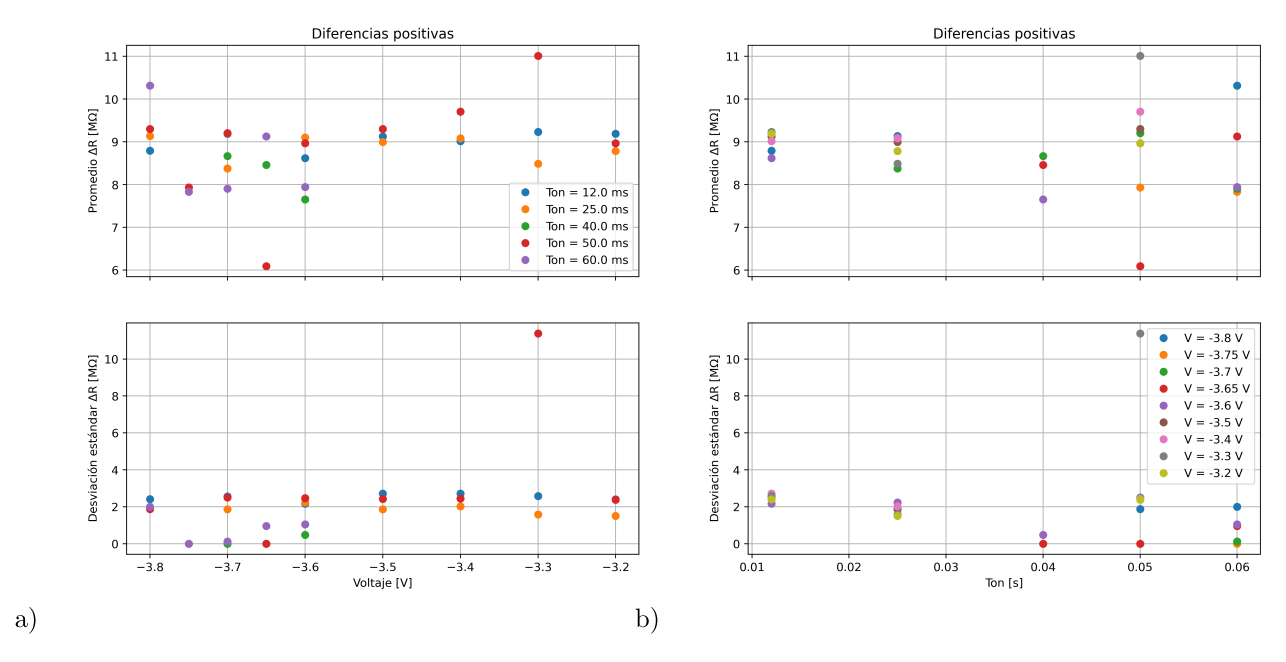


Figura 19: Distribución de promedio de diferencias resistivas y desviaciones estándar en función de a) voltaje, b) t_{on} para diferencias positivas.

Para los saltos positivos no se ven tendencias relacionadas al cambio de parámetros. Esto apoya la naturaleza bipolar del dispositivo y además nos dice que la relajación no dependería, en principio, de dichos parámetros de control. Esto es entendible si consideramos que mientras que los pulsos actúan con el motivo de impulsar percolaciones en el sistema reflejadas en diferencias negativas en este análisis, las diferencias positivas están asociadas a un comportamiento ajeno al pulsado del sistema relacionado a la tendencia del material a relajar a un estado similar a aquel de partida.

4. Conclusiones

Durante este trabajo se estudiaron propiedades generales memristivas del GCMO así como un posible comportamiento neuronal, evidenciado por la existencia de memoria volátil y una respuesta eléctrica del tipo LIF.

Para la memristividad general se destaca que las estrategias estudiadas resultan adecuadas para adquirir información útil tanto para la evaluación de las evolución físicas del sistema frente a estímulos eléctricos, así como de las consecuencias no volátiles de la explotación de la memoria del material.

El desarrollo de las técnicas de espectroscopía de impedancias y de curvas I-V dinámicas posibilita por un lado el estudio del material como un circuito equivalente donde se encuentran asociaciones con un modelo de bloques R-C, donde los ajustes permitieron asimilar cada contacto con cada uno de dichos bloques. El estudio de las curvas I-V permite analizar el mecanismo de conducción del material, entendiendo que el comportamiento memristivo, así como también se puede deducir de la comparación con el modelo de los bloques R-C, no es óhmico. Se obtuvieron resultados inicialmente apropiados comparando la conducción con aquella perteneciente a una ley de potencias asociada a potencias entre aproximadamente 1 y 2.5, aunque estos valores podrían ser estudiados con más detalle.

La obtención de curvas de remanencia no solo habilitó la caracterización de ciclos memristivos del GCMO, sino que resulta una condición fundamental para el desarrollo de estudios de memoria resistiva en comportamientos neuromórficos. Estudiar las resistencias remanentes es necesario para estudiar la evolución temporal del sistema, así como la capacidad de visualizar los ciclos otorga previsibilidad al comportamiento del sistema.

Corroborar que el GCMO presenta comportamientos eléctricos del tipo neuronal resultó una tarea compleja por las respuestas dispersas en los cambios resistivos obtenidos. Se observa una sensibilidad muy fuerte relacionada a los parámetros con los cuales se elige estimular al sistema, y las consecuencias de esto resultan ser inestabilidades en el comportamiento y dominación de comportamientos de disparo inadecuados para la comparación con neuronas.

El barrido del amplio espacio de parámetros habilitó reducir el mismo a una región donde se considera que los comportamientos esperados son más promisorios. Se comprende de los resultados obtenidos que una mayor definición es posible a partir de trabajos conjuntos de medición de amplio espectro junto a un tratamiento estadístico de los resultados, ya que fue posible observar que el estudio de la progresión de los saltos resistivos individuales aporta información altamente relevante sobre la naturaleza de la conmutación resistiva del sistema.

Como idea final, se considera que el GCMO presenta, bajo condiciones de estimulación apropiadas, comportamientos compatibles con aquellos sistemas considerados neuromórficos, aunque su respuesta altamente dispersa dificulta su estudio y convierte en compleja la tarea de develar el origen de su comportamiento a los distintos estímulos eléctricos. Será por lo tanto un desafío avanzar en este entendimiento encontrando las mejores estrategias para lograrlo.

Agradecimientos

Agradecemos al Laboratorio de Bajas Temperaturas por colaborar en el llevado a cabo de los experimentos y a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires y la Universidad Nacional de San Martín por proporcionar el espacio y herramientas para realizar los mismos. También queremos agradecer especialmente a Carlos Acha y Cynthia Quinteros por su ayuda y asesoramiento en todo el proceso. Su experiencia y conocimientos nos han guiado a lo largo de este proyecto y han sido fundamentales para la obtención de resultados.

Referencias

[1] J. Joshua Yang, Dmitri B. Strukov y Duncan R. Stewart. «Memristive Devices for Computing». En: *Nature Nanotechnology* 8.1 (ene. de 2013), págs. 13-24. ISSN: 1748-3395. DOI: 10.1038/nnano.2012.240.

[2] L. O. Chua. «Memristor-The Missing Circuit Element». En: *IEEE* (sep. de 1971), págs. 507-519. ISSN: 2374-9555. DOI: 10.1109/TCT.1971.1083337.

[3] Ville Lähteenlahti et al. «Electron Doping Effect in the Resistive Switching Properties of Al/Gd1–xCaxMnO3/Au Memristor Devices». En: *ACS Applied Materials & Interfaces* 13.15 (abr. de 2021), págs. 18365-18371. ISSN: 1944-8244. DOI: 10.1021/acsami.1c02963.

[4] Akihito Sawa. «Resistive switching in transition metal oxides». En: *Materials Today* 11.6 (2008), págs. 28-36. ISSN: 1369-7021. DOI: https://doi.org/10.1016/S1369-7021(08)70119-6.

[5] C. Adda, J. Tranchant y P. Stoliar. «An artificial neuron founded on resistive switching of Mott insulators». En: *IEEE International Memory Workshop (IMW)* (2017). URL: https://doi:10.1109/imw.2017.7939071.

[6] Evgenij Barsoukov y James Ross Macdonald. *Impedance spectroscopy theory, experiment, and applications*. Second Edition. Wiley-Interscience, 2005.

[7] D. O'Neill, R. M. Bowman y J. M. Gregg. «Dielectric enhancement and Maxwell–Wagner effects in ferroelectric superlattice structures». En: *Applied Physics Letters* 77.10 (sep. de 2000), págs. 1520-1522. ISSN: 0003-6951. URL: https://doi.org/10.1063/1.1290691.

[8] Tong Wang et al. «Dielectric relaxation and Maxwell-Wagner interface polarization in Nb2O5 doped 0.65BiFeO3–0.35BaTiO3 ceramics». En: *Journal of Applied Physics* 121.8 (feb. de 2017), pág. 084103. ISSN: 0021-8979. URL: https://doi.org/10.1063/1.4977107.

[9] A. Schulman, M. J. Rozenberg y C. Acha. «Anomalous time relaxation of the nonvolatile resistive state in bipolar resistive-switching oxide-based memories». En: *Phys. Rev. B* 86 (10 sep. de 2012), pág. 104426. DOI: 10.1103/PhysRevB.86.104426. URL: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.104426.